

09/629472
9/20/04



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 101/00, 83/04, C08K 3/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/38251
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	3. September 1998 (03.09.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00775</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1998 (12.02.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 07 390.5 25. Februar 1997 (25.02.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAGER, Michael [DE/DE]; Grunewaldstrasse 12, D-51375 Leverkusen (DE). KRAUS, Harald [DE/DE]; Freudenthaler Weg 25, D-51375 Leverkusen (DE). PUPPE, Lothar [DE/DE]; Am Weiher 10a, D-51399 Burscheid (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS</p> <p>(54) Bezeichnung: ORGANISCH-ANORGANISCHE HYBRIDMATERIALIEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to mixtures containing organic polymers, inorganic particles and inorganic-organic binding agents, organic-inorganic hybrid materials which can be produced from said mixtures. The invention further relates to the use of said hybrid materials.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen enthaltend organische Polymere, anorganische Partikeln und anorganisch-organische Bindemittel, organisch-anorganische Hybridmaterialien, die sich aus diesen Mischungen herstellen lassen und die Verwendung dieser Hybridmaterialien.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

Organisch-anorganische Hybridmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen zur Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien und deren Verwendung.

5

Durch die Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien versucht man, typische Eigenschaften anorganischer und organischer Stoffe in einem Material zu kombinieren. So zeichnen sich Gläser und Keramiken bekanntermaßen durch Härte und Sprödigkeit aus, währenddessen organische Polymere elastisch aber gleichzeitig auch wesentlich weicher als die vorgenannten Stoffe sind. Mittlerweile sind vielerlei organisch-anorganische Hybridmaterialien bekannt, die deutlich härter als organische Polymere sind und dennoch nicht die Sprödigkeit von rein anorganischen Materialien aufweisen.

10

Je nach Art und Weise der Wechselwirkung zwischen anorganischer und organischer Komponente klassifiziert man Hybridmaterialien in verschiedene Typen. Eine Übersicht hierzu findet sich in J. Mater. Chem. 6 (1996) 511.

15

Eine Klasse von Hybridmaterialien wird dadurch erhalten, daß man eine homogene Mischung eines organischen Polymers mit Metallalkoxiden, z.B. $\text{Si}(\text{OEt})_4$ oder auch $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OEt})_3$, mit Wasser zur Reaktion bringt. Nach Hydrolyse und Kondensation der Alkoxide erhält man ein anorganisches Netzwerk, das vom organischen Polymer durchdrungen wird („interpenetrating network“). Eine kovalente chemische Anbindung des Polymers an die anorganische Phase liegt nicht vor. Beispiele für solche Hybridmaterialien finden sich in US-PS 5,346,939 und WO 93/01226.

20

25

Nach Poly. Mater. Sci. Eng. 74 (1996) 65 ist die Verträglichkeit der anorganischen Phase mit stark polaren Polymeren wie Polyamiden, Polyimiden, Polyamidimiden oder Polycarbonaten besonders gut. Bei weniger polaren Polymeren, z.B. den technisch außerordentlich wichtigen Polyvinylchloriden oder Polymethylmethacrylaten, erhält man hingegen oft Phasentrennung, d.h. heterogene, trübe Materialien. Zur Verbesserung der Verträglichkeit wird in solchen Systemen der Zusatz von Polyoxazolin vorgeschlagen.

30

einer SiC-Bindung an eine die Siliciumatome verknüpfende Baueinheit gebunden sind, und

D) mindestens ein Lösemittel.

5 Organische Polymere A) im Sinne der Erfindung können den Bestandteilen B) und C) gegenüber reaktive oder auch unreaktive Polymere sein.

Unreaktive organische Polymere bilden dabei keine stabilen kovalenten Bindungen mit den anorganischen Partikeln oder dem anorganisch-organischen Bindemittel. Die Bildung von
10 Si-O-C-Bindungen durch Reaktion von OH-Gruppen des Polymers mit Alkoxygruppen, z.B. des organisch-anorganischen Bindemittels, wird im Sinne der Erfindung nicht als stabile kovalente Bindung angesehen, da diese mit Wasser unter milden Bedingungen wieder gespalten werden kann. Im wesentlichen wird eine „Anbindung“ des organischen
15 Polymers an die anorganischen Komponenten B) und C) auf schwachen Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoff-Brückenbindungen, beruhen.

Reaktive organische Polymere im Sinne der Erfindung enthalten Gruppen, die stabile kovalente Bindungen, im wesentlichen Si-O-Si- oder auch Si-O-Al-Bindungen, mit den anorganischen Bestandteilen B) und C) eingehen. Organische Polymere mit entsprechenden reaktiven Gruppen können durch (Co-)Polymerisation hergestellt werden, wie in ACS
20 Symp. Ser. 585 (1995) 125, Adv. Mater. 6 (1994) 372 und Mater. Lett. 13 (1992) 261 beschrieben, oder durch Funktionalisierung eines unreaktiven Polymeren. Hierzu sind insbesondere solche Substanzen geeignet, die eine hohe Reaktivität gegenüber dem organischen Polymer aufweisen und gleichzeitig auch leicht an die anorganische Matrix angebunden werden können. Als Beispiele seien bifunktionelle Organosilane genannt, die als
25 „Coupling Agents“, z.B. zur Einbettung von Glasfasern in Polymere, bereits eine weite Verbreitung finden. Im Einzelnen seien beispielhaft folgende Organosilane genannt, wobei R = alkyl, aryl, bevorzugt methyl oder ethyl sein kann:

- 30 a) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$
b) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{HN}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$
c) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{HN}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_2(\text{CH}_3)$

latester. Polyacrylatester, Polyvinylester, Polyvinylether und Polyolefine, sowie deren Copolymere und Mischungen („Blends“) genannt.

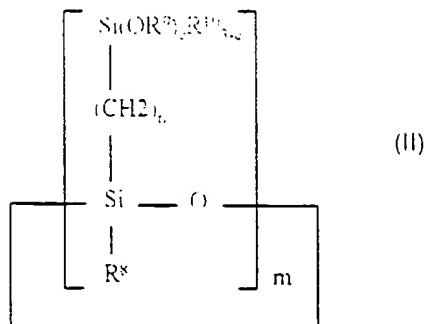
Bevorzugt werden handelsübliche Polyol-Polymere, z.B. auf Basis von Polyestern, Polyacrylestern oder Polymethacrylestern, und isocyanatgruppenhaltige Polymere verwendet. Beispiele hierfür sind Polyole auf Basis von Polyacrylaten oder linearen und verzweigten Polyestern bzw. Polyestern/Polyethern.

Werden mehrere organische Polymere A) eingesetzt, so können diese auch untereinander zur Reaktion gebracht werden, beispielsweise durch Addition von Polyol-Polymeren mit isocyanatgruppenhaltigen Polymeren.

Anorganische Partikel B) im Sinne der Erfindung sind Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxide bzw. Oxidhydrate mit einem Primärteilchendurchmesser von 1 bis 100 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm. Der Teilchendurchmesser (Primärteilchendurchmesser) wurde mittels Ultrazentrifugation nach Colloid Polym. Sci. 267 (1989) 1113 bestimmt. Dies ist ein Bereich, in welchem sichtbares Licht (ca. 400 bis 700 nm) nur vernachlässigbar gering gestreut wird; somit können hochtransparente Materialien erhalten werden. Beispiele für erfindungsgemäße anorganische Partikel sind Kieselsole (SiO_2), Böhmit-Sole (Al(O)OH) und/oder TiO_2 -Sole. Bevorzugt sind Kieselsole in organischen Lösungsmitteln, da diese leicht mit anderen Lösemitteln, die z.B. die organischen Polymeren A) enthalten, vermischt werden können. Zur Erhöhung des Feststoffgehaltes der erfindungsgemäßen Mischungen ist es aber auch möglich, die anorganischen Partikel B) ohne die Verwendung zusätzlicher Lösemittel in den organischen Polymeren zu dispergieren (Lösemittel, die zum Auflösen der organischen Polymeren benötigt werden, sind im Sinne der Erfindung keine „zusätzlichen Lösemittel“). Bevorzugt werden Dispersionen von SiO_2 -Partikeln in polaren organischen Polymeren, z.B. OH-Gruppen enthaltenden Polymeren, eingesetzt, besonders bevorzugt in Polyolen, die üblicherweise mit isocyanatgruppenhaltigen organischen Polymeren umgesetzt werden.

Organisch-anorganische Bindemittel C) im Sinne der Erfindung sind polyfunktionelle Organosilane, die mindestens 2, bevorzugt mindestens 3 Siliciumatome mit jeweils 1 bis 3

Weitere Beispiele sind cyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



5 mit

$m = 3$ bis 6 , bevorzugt $m = 3$ oder 4 ,

$n = 2$ bis 10 , bevorzugt $n = 2$,

10

$R^8 = C_1-C_6$ Alkyl oder C_6-C_{14} Aryl,

bevorzugt $R^8 = \text{Methyl, Ethyl, besonders bevorzugt } R^8 = \text{Methyl,}$

15 $R^{10} = \text{Alkyl, Aryl, bevorzugt } R^{10} = \text{Methyl,}$

$c = 1$ bis 3 ,

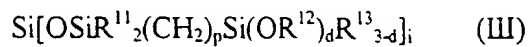
$R^9 = \text{Alkyl, Aryl, bevorzugt } R^9 = \text{Methyl, Ethyl, Isopropyl,}$

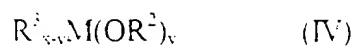
20

für den Fall $c = 1$ kann R^9 auch Wasserstoff bedeuten.

Weitere Beispiele für polyfunktionelle Organosilane sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

25





mit

5 M = Si, Sn, Ti, Zr (x = 4, y = 1 bis 4) oder

M = B, Al (x = 3, y = 1 bis 3),

R^2, R^3 = Alkyl, Aryl,

10

bevorzugt R^2, R^3 = Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Phenyl,

besonders bevorzugt R^2, R^3 = Methyl und Ethyl.

15 Beispiele sind $Si(OEt)_4$, $Si(OMe)_4$, $H_3C-Si(OEt)_3$, $C_6H_5-Si(OEt)_3$, $B(OEt)_3$, $Al(O^iPr)_3$ oder $Zr(O^iPr)_4$; bevorzugt wird $Si(OEt)_4$ eingesetzt. Anstelle monomerer Alkoxide können auch deren Kondensationsprodukte verwendet werden. Kommerziell erhältlich sind z.B. $Si(OEt)_4$ -Kondensate.

20 Die erfindungsgemäßen Mischungen können darüber hinaus auch Katalysatoren F) zur Beschleunigung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen und/oder Pigmente zur Einfärbung oder zum Korrosionsschutz enthalten.

25 Als Lösemittel D) sind z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1,2-Ethandiol und Glycerin, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Butanon, Ester, wie Essigsäureethylester oder Essigsäurebutylester, Aromaten, wie Toluol oder Xylol, Ether, wie tert-Butylmethylether, sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet.

30 Als Katalysatoren F) können organische und anorganische Säuren oder Basen sowie metallorganische Verbindungen oder auch Metallalkoxide eingesetzt werden.

Rühren werden die anorganischen Partikel B), bevorzugt als transparente Dispersion in einem Lösemittel, und das organisch-anorganische Bindemittel C) zugegeben, danach gegebenenfalls Alkoxide, weitere Lösemittel, Wasser, Katalysatoren und/oder Pigmente.

5 Für Mischungen, aus denen Materialien hergestellt werden sollen, in denen organisches Polymer und anorganische Komponente hydrolysestabil kovalent verbunden sind, wird in einer bevorzugten Ausführungsform das organische Polymer A) zunächst mit einem bifunktionellen Organosilan zur Reaktion gebracht. Nach vollständiger Umsetzung gibt man dann die anorganischen Partikel B), bevorzugt als transparente Dispersion in einem
10 Lösemittel, und das organisch-anorganische Bindemittel C) zu, und schließlich gegebenenfalls weitere Lösemittel, Wasser, Katalysatoren und/oder Pigmente.

In einer weiteren Ausführungsform können bifunktionelle Organosilane auch zunächst mit den anorganischen Partikeln B) und/oder dem organisch-anorganischen Bindemittel C)
15 zur Reaktion gebracht werden. Danach wird das organische Polymer A) zugegeben und gegebenenfalls werden Alkoxide, weitere Lösemittel, Wasser, Katalysatoren und/oder Pigmente hinzugefügt.

In den genannten Ausführungsformen können die anorganischen Partikel B) auch als Dispersionen in den organischen Polymeren A), gegebenenfalls in Gegenwart von Lösemitteln, eingesetzt werden.
20

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind sofort nach dem Vermischen der Ausgangskomponenten einsatzbereit und können beispielsweise für Lackierungen benutzt werden. Bevorzugt rührt man jedoch die Mischungen für eine gewisse Zeit, insbesondere in Gegenwart von Wasser und Kondensationskatalysatoren, so bilden sich aus dem organisch-anorganischen Bindemittel oder gegebenenfalls zugesetzten Metallalkoxiden Polykondensate. Die so behandelten Mischungen härten deutlich rascher als solche, die frisch zubereitet werden.
25

30 Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus den erfindungsgemäßen Mischungen können organisch-anorganische Hybridmaterialien hergestellt werden. Dies kann z.B.

Für einen Einsatz im Automobilbereich ist eine hohe Verschleißfestigkeit bei gleichzeitiger Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit wesentlich. Um ein (großflächiges) Abplatzen der Lackfilme bei Beschädigung durch Deformation zu vermeiden, müssen die Beschichtungen auch eine gewisse Elastizität aufweisen. Aus den erfindungsgemäßen organisch-anorganischen Hybridmaterialien sind Beschichtungen herstellbar, deren Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit gleich gut oder teilweise sogar besser ist als die der besten praxiserprobten Decklacke, gleichzeitig zeigen die erfindungsgemäßen Materialien aber eine wesentlich verbesserte Verschleißfestigkeit. Insbesondere die erfindungsgemäßen Beschichtungen mit hohem Anteil anorganischer Komponenten sind z.B. auch als Antifouling-Beschichtung für Schiffe geeignet.

Aufgrund ihrer abstoßenden Wirkung gegenüber vielen Farbstoffen und der guten Lösemittelfestigkeit, sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen auch als Anti-Graffiti-Lackierungen gut geeignet. Zum einen werden die Beschichtungen so schlecht benetzt, daß der Farbstofffilm zu Tropfen zusammenläuft, zum anderen kann der getrocknete Farbstoff mühelos entfernt werden. Die Beschichtungen können auch auf bereits bestehende Beschichtungen aufgebracht werden, um Fahrzeuge oder auch Bauten wirksam zu schützen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.

Die Filme wurden mittels eines Filmziehrahmens (Rakel) auf Glas appliziert und, wenn nicht anders angegeben, 1 h bei 130 °C im Umluftschrank ausgehärtet.

5 Zur Überprüfung der Haftung wurde ein Gitterschnitttest in Anlehnung an ISO 2409 durchgeführt. Die Bestimmung der Bleistifthärte erfolgte in Anlehnung an ASTM D 3363-92a mit Bleistiften der Marke „Stabilo-micro 8000“ (Fa. Schwan, Deutschland) Härte B bis 7H. Angegeben ist der Härtegrad des Bleistifts, welcher den Film nicht bis zum Untergrund ritzt. Die Pendelhärte wurde nach DIN 53 157, die Erichsen-Tiefung nach DIN ISO 1520 bestimmt.

10

Die Lösemittelbeständigkeit wurde visuell überprüft (1 min bzw. 5 min Einwirkzeit): „0“ (unverändert) bis „5“ (deutlich verändert; z.B. Blasenbildung, Ab- oder Auflösung, Erweichung).

15

Der Waschstraßentest wurde in einer Laborwaschstraße bestehend aus einer rotierenden Bürste (Polyethylenborsten) und zwei Düsen zur Zuführung des abrasiven Mediums (Quarzsand, mittlere Teilchengröße 25 µm) durchgeführt. Die zu untersuchende, beschichtete Platte wurde unter der Bürste zehnmal hin und zurückbewegt und gleichzeitig mit der Wasser-Sand-Mischung besprüht. Nach 10 Cyclen wurde die Oberfläche mit Ethanol gereinigt und der Glanzverlust bestimmt (Glanzmessung bei 20°).

20

Die Wirksamkeit als Anti-Graffiti-Beschichtung wurde durch einstündiges Einwirken einer 1 %igen Fuchsinlösung in Wasser-Ethanol-Butylglycol (1:1:1) geprüft. Der trockene Film wurde mit einem Ethanol-getränkten Papiertuch abgewischt und verbleibender Farbstoff visuell in die Kategorien „schwach rosa“ und „rosa“ klassifiziert. Keine erkennbaren Fuchsin-Reste wurde mit „restlos entfernt“ angegeben.

25

Wenn nicht anders angegeben, sind Prozentangaben Gewichtsprozent.

Beispiel 2

Synthese von *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂SiCl₂(CH₃)]}₄

5

249,5 g (725,5 mmol) *cyclo*-{OSi(CH₃)(C₂H₅)₂}₄ wurden in 250 ml Toluol (p.a.) vorgelegt und nach Zugabe von 50 µl Silopren U-Katalysator auf 100°C erwärmt. Dann wurden 30 ml Dimethylchlorsilan rasch zugegeben, wobei die Temperatur sofort auf 110°C stieg. Jetzt begann man mit dem Zutropfen der von 332,3 ml (367,2 g; 3,19 mol) Dimethylchlorsilan verbliebenen Menge. Während des Zutropfens (ca. 2 Stunden) stieg die Temperatur der Reaktionsmischung zwischenzeitlich auf ca. 120°C, fiel aber bei den letzten 30 ml auf 107°C ab. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde noch 2 Stunden bei 110°C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man ein fahlgelbes Öl.

15

Ausbeute: 581,0 g, entsprechend 99,6 % der Theorie.

Synthese von *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OEt)₂(CH₃)]}₄

20

581,0 g (722,2 mmol) *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂SiCl₂(CH₃)]}₄ (Herstellung wie oben beschrieben) wurden in 500 ml gelöst und unter Rühren zu 476,0 g (10,33 mol) Ethanol (p.a.) getropft. Nach dem Zutropfen (ca. 2 Stunden), währenddessen sich die Reaktionsmischung auf ca. 32°C erwärmte, erwärmte man noch 2 Stunden auf Rückfluß, wobei noch lebhaft Salzsäuregas entwich. Schließlich wurden die flüchtigen Bestandteile zunächst bei Normaldruck, später im Vakuum, abdestilliert. Es wurde eine schwach gelbliche Öl erhalten.

25

Beispiel 5

D4-Silanol/ Desmophen[®] A 665 mit hohem Organosol-Anteil

- 5 150 g einer 10 %igen Lösung von *cyclo*-{OSiMe[(CH₂)₂Si(OH)Me₂]}₄ in n-Butanol, 108,4 g Desmophen[®] A 665, 135,5 ml Organosol, 75 ml TEOS und 12 ml 0,1 N Salzsäure wurden zusammengegeben und 2 h gerührt. Es wurde eine homogene Mischung erhalten.

- 10 Die Applikation erfolgte durch Sprühen (Trärgas: Stickstoff); Automobil-spezifische Prüfungen:

Trockenfilm- dicke [µm]	Pendelhärte [Schwingun- gen]	Erichsen- Tiefung [mm]	Lösemittel- beständig- keit ^{*)}	Chemikalien- beständig- keit [°C] ^{**)}	Waschstras- sentest [%] ^{***)}
40	130	3,0-4,5	0	36	82,5
			0	36	60,3
			1	36	22,2
			2	36	
			0	45	

^{*)} Xylol, MPA, Ethylacetat, Aceton (1 min Einwirkzeit), Benzin (10 min).

^{**) (1 %);}
Baumharz, Bremsflüssigkeit, Pankreatin (50 %), NaOH (1 %), Schwefelsäure

- 15 angegebene Temperatur entspricht der ersten sichtbaren Schädigung.

^{***)} Glanzverlust nach 10 Waschungen, bestimmt bei 20° Einfallswinkel (Ausgangsglanz, Endglanz, Differenz).

- 20 Zum Vergleich: Glanzverlust eines handelsüblichen 2K-Polyurethan-Deck-
lacks: 35,2.

Beispiele 8-10

D4-Diethoxid/ Desmophen® A 665

- 5 In der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge wurden die Edukte zusammengegeben und 2 h gerührt. Es wurden homogene Mischungen erhalten.

Komponente	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
D4-Diethoxid [g]	5,25	5,25	5,25
TEOS [g]	5,02	5,02	5,02
Ethanol [ml]		10,0	
Butanol [ml]	10,0		10,0
0,1 N HCl [g]	1,10	1,10	1,10
(Organo)kieselöl [ml]	10,0	10,0	15,0
Desmophen® A 665 [g]	1,50	1,50	1,50
Feststoffgehalt [%]	28,8	29,0	29,0
SiO ₂ -Gehalt [%]	49,9	49,9	57,1

Nach Applikation und Aushärtung wurden transparente, rißfreie Filme erhalten.

10

Bsp.-Nr.	Naßfilmdicke [µm]	Trockenfilmdicke [µm]	Bleistifthärte	Anti-Graffiti-Test
8	120	13	6 H	schwach rosa
9	120	12	6 H	schwach rosa
10	120	14	6 H	schwach rosa

Beispiele 11 und 12

D4-Diethoxid/ Desmophen® A 665 mit Vorreaktion der anorganischen Komponenten.

15

D4-Silanol/ Desmophen[®] A 665 (funktionalisiert mit $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$).

In der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge wurden die Edukte zusammengegeben und 2 h gerührt. Es wurden homogene Mischungen erhalten.

5

Komponente	Beispiel 13	Beispiel 14
D4-Silanol [g]	1,50	1,50
Butanol [ml]	13,5	13,5
Desmophen [®] A 665 [g] (modifiziert nach a))	10,0	
Desmophen [®] A 665 [g] (modifiziert nach b))		10,0
Organosol [g]	13,6	13,6
TEOS [ml]	7,50	7,50
0,1 N HCl [g]	1,20	1,20
Feststoffgehalt [%]	33,0	32,9
SiO ₂ -Gehalt [%]	41,8	42,0

Nach Applikation und Aushärtung wurden transparente, rißfreie Filme erhalten.

Bsp.-Nr.	Naßfilmdicke [µm]	Trockenfilmdicke [µm]	Bleistifthärte	Anti-Graffiti-Test
13	240	37	6 H	restlos entfernt
14	240	26	6 H	restlos entfernt

10

Beispiele 15-17

TVS-Silanol/ Desmophen[®] A 450 (50% in n-Butylacetat/Xylol 1:1)

2,0 g $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{Me}_2]_4$, 4,0 ml TEOS, 5,0 ml Ethanol und 1,0 ml 0,1 N Salzsäure wurden zusammengegeben und 1 h gerührt. Danach wurden zu je 2 ml dieser

15

Vergleichsbeispiele 1a-1g

TEOS, $\text{H}_3\text{C-Si(OEt)}_3$ bzw. Ph-Si(OEt)_3 /Desmophen[®] A 665 (kein organisch-anorganisches Bindemittel)

5

Die Edukte wurden in der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge zusammengegeben und 2 h lang gerührt. Es wurden homogene Mischungen erhalten.

10 Mit den so erhaltenen Lösungen wurde jeweils eine Glasplatte beschichtet (Naßfilmdicke 240 μm) und die Beschichtung 15 min bei 130° C gehärtet.

Beispiel	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Desmophen [®] A 665 [g]	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
(Organo)kieselöl [ml]	2,22	2,20	1,81	2,11	1,97	1,80	2,11
TEOS [g]	0,86	0,53	0,94	0,98	0,77	0,95	0,98
$\text{H}_3\text{C-Si(OEt)}_3$ [g]	0,27	0,53	0,94	-	-	-	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(OEt)}_3$ [g]	-	-	-	0,21	0,41	0,41	0,21
n-BuOH [g]	1,63	1,72	1,63	1,68	1,82	1,79	-
0,1 n Salzsäure [g]	0,19	0,17	0,24	0,19	0,18	0,21	0,19
Trockenfilmdicke [μm]	28	32	26	24	27	22	38
Bleistifthärte	1 H	1 H	1 H	HB	HB	HB	1 H
Anti-Graffiti-Test	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa	schwach rosa	rosa

Patentansprüche

1. Transparente Mischungen, enthaltend:
 - 5 A) ein oder mehrere organische Polymere,
 - B) anorganische Partikel mit einem Primärteilchendurchmesser von 1 bis 100 nm,
 - 10 C) ein oder mehrere anorganisch-organische Bindemittel auf Basis von polyfunktionellen Organosilanen, die mindestens 2 Siliciumatome mit jeweils 1 bis 3 Alkoxy- oder Hydroxygruppen enthalten, wobei die Siliciumatome mit jeweils mindestens einer SiC-Bindung an eine die Siliciumatome verknüpfende Baueinheit gebunden sind und
 - D) Lösemittel.
- 15 2. Organisch-anorganische Hybridmaterialien, die durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus den Mischungen gemäß Anspruch 1 erhalten werden.
3. Verwendung der organisch-anorganischen Hybridmaterialien gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von Formkörpern oder Oberflächenbeschichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/00775

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0465918	A	15-01-1992	US 5035745 A	30-07-1991
			US 5344712 A	06-09-1994
			CA 2043453 A	30-12-1991
			DE 69109001 D	24-05-1995
			DE 69109001 T	23-11-1995
			ES 2073617 T	16-08-1995
			JP 1998439 C	08-12-1995
			JP 4226545 A	17-08-1992
			JP 7037540 B	26-04-1995
			JP 2510365 B	26-06-1996
			JP 4226546 A	17-08-1992
			KR 9510166 B	11-09-1995
			JP 2688029 B	08-12-1997
			JP 4226572 A	17-08-1992
EP 0743313	A	20-11-1996	DE 19603242 A	21-11-1996
			JP 8311205 A	26-11-1996
			US 5677410 A	14-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Klass. Patenzeichn.

PCT/EP 93/00775

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitgliedern der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0465918	A	15-01-1992	US	5035745 A	30-07-1991
			US	5344712 A	06-09-1994
			CA	2043453 A	30-12-1991
			DE	69109001 D	24-05-1995
			DE	69109001 T	23-11-1995
			ES	2073617 T	16-08-1995
			JP	1998439 C	08-12-1995
			JP	4226545 A	17-08-1992
			JP	7037540 B	26-04-1995
			JP	2510365 B	26-06-1996
			JP	4226546 A	17-08-1992
			KR	9510166 B	11-09-1995
			JP	2688029 B	08-12-1997
			JP	4226572 A	17-08-1992
EP 0743313	A	20-11-1996	DE	19603242 A	21-11-1996
			JP	8311205 A	26-11-1996
			US	5677410 A	14-10-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.